

⑤1

Int. Cl. 2:

C 08 F 8/04

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 45 615 A 1

①1

Offenlegungsschrift 28 45 615

②1

Aktenzeichen: P 28 45 615.7

②2

Anmeldetag: 19. 10. 78

④3

Offenlegungstag: 26. 4. 79

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

20. 10. 77 Großbritannien 43712-77

⑤4

Bezeichnung:

Stabilisierter Polymer und Verfahren zum Hydrieren von Polymeren, Copolymeren sowie für das selektive Hydrieren von Block-Copolymeren

⑦1

Anmelder:

Johnson, Matthey & Co., Ltd., London

⑦4

Vertreter:

Walter, H., Pat.-Anw., 8000 München

⑦2

Erfinder:

Jenkins, John Ward, Rading, Berkshire (Großbritannien)

DE 28 45 615 A 1

Anmelder: JOHNSON, MATTHEY & CO., LIMITED,
43 Hatton Garden, London EC1N 8EE, England

Titel: Stabilisierter Polymer und Verfahren
zum Hydrieren von Polymeren, Copolymeren
sowie für das selektive Hydrieren von
Block-Copolymeren

P a t e n t a n s p r ü c h e

1.

Verfahren zum Hydrieren von Polymeren und Copolymeren sowie für das selektive Hydrieren von Block-Copolymeren, gekennzeichnet durch das Kontaktieren des Polymers in einer gelösten Form mit gasförmigem oder gelöstem Wasserstoff in Gegenwart eines heterogenen Feststoffpartikelkatalysators mit einem porösen Feststoffpartikelträgers aus Kohlenstoff, Aluminiumoxid, Kieselerde oder Kieselgur, auf dem eines oder mehrere folgender katalytischen Metalle abgelagert ist bzw. sind: Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, U, Cu, Nd, In, Sn, Zn, Ag, Cr und Legierungen mit einem oder mehreren dieser Metalle.

2. Verfahren nach Anspruch 1 für das selektive Hydrieren ungesättigten Olefins.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymer aus folgender Gruppe ausgewählt ist:

19.10.1978

-2-

909817/0896

Polystyren, Polyacryl, acryle Copolymere, Vinyl-Copolymere, zyklische und azyklische Diolefin-Copolymere.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Copolymer ein Copolymer des Butadiens ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymer in Berührung gebracht wird mit einer aufgerührten nicht polaren Lösung bei einer Temperatur im Bereich von 50 - 200°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 50 Atmosphären.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht polare Lösung Cyclohexan, chlorierter Kohlenwasserstoff oder ein aliphatischer Alkohol ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator Palladium auf einem porösen Feststoffpartikelträger aus Kohlenstoff aufweist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator Platin auf einem porösen Feststoffpartikelträger aus Aluminiumoxid oder Kieselerde aufweist.

- 4 - 3

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung bezieht sich auf stabilisierte Polymere; insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren, mit dem die Stabilität von polymerem Material erhöht werden kann.

Der strukturelle und ingenieurmäßige Gebrauch von polymeren Materialien steigt auf so verschiedenartigen Gebieten ständig rasch an, wie schützende Farbüberzüge, Drahtisolationen, flächige Bauteile von Automobilen und Rohre aller Art. Bei solchen Anwendungsfällen ist die Standfestigkeit des verwendeten Polymers von ganz besonderer Bedeutung. Der Polymer muß seine mechanischen und physikalischen Eigenschaften über lange Zeiträume in einer für normale Polymere aggressiven Umgebung bewahren können. Organische Polymere sind in hohem Maße dem Abbau durch Oxydation ausgesetzt, was dadurch noch verschlimmert werden kann, daß der jeweilige Polymer den UV-Strahlen des Sonnenlichtes ausgesetzt wird. Diese Empfänglichkeit für den Oxidationsabbau kommt von dem strukturellen Un- gesättigtsein von vielen Polymeren, die reaktive Kohlenstoff- Kohlenstoff- Doppelbindungen enthalten und von der Tatsache, daß der aromatische Ring das UV-Licht vollständig absorbiert.

Aus diesem Phänomen ergibt sich, daß derzeit bei entsprechenden Bedingungen bevorzugt keine ungesättigten Polymere angewendet werden. Diese Polymere basieren häufig auf Vinylchlorid-Acrylmonomeren. Gemische aus Homopolymeren und Blockcopolymeren vom Typ A-B-A wurden verwendet, um bei Polyolefinen Beanspruchsrisse zu vermeiden und um die Schlagfestigkeit von Polyolefinen und olefinen Copolymeren zu erhöhen.

Es ist deshalb eine Aufgabe der Erfindung, die chemische Widerstandsfähigkeit und mechanische Festigkeit von Polymeren, Copolymeren und Block-Copolymeren, insbesondere von solchen, die ultravioletten Strahlen ausgesetzt sind, zu erhöhen. Dabei soll als weitere Aufgabe der Erfindung die Kohlenstoff-Kohlenstoff doppelt gebundene Ungesättigtheit beseitigt werden, die die beschriebene Instabilität bei Polymeren, Copolymeren und Block-Copolymeren bewirkt, um den Anwendungsbereich dieser Polymere im Freien und in aggressiver Umgebung zu vergrößern.

Ein Weg zur Beseitigung der Ungesättigtheit ist die Hydrierung. Die Möglichkeit der Hydrierung eines Substrates unter Verwendung eines heterogenen Katalysators in der flüssigen Phase ist jedoch in hohem Maß von der Fähigkeit des Substrates abhängig, durch die Katalysatoroberfläche diffundieren zu können. Diese Diffusion wird

- 6 -

in dem Maße zunehmend erschwert, wie die Molekülgrößen oder die Molekulargewichte der Substrate größer werden. In dem Maße wie die molekulare Größe ansteigt, ist es leicht, starke sterische Einschränkungen zu erwägen, die den Reaktionspunkt des Moleküles daran hindern würden, den katalytischen Punkt zu erreichen. Im Fall eines heterogenen Flüssigphase-Katalysators mit einem katalytischen Metall, das auf einem Feststoffpartikelträger aufgetragen ist, kann der Gebrauch eines hochmolekularen gewichtspolymeren Substrates erwartet werden, um einen Fadentest über die Verfügbarkeit des katalytischen Metalls zu liefern. Darüberhinaus ist eine selektive Hydrierung eines Block-Copolymers notwendig. In einem Styren-Butadien-Styren drei Block-Copolymer ist die selektive Hydrierung eines Butadien Blockes wünschenswert, weil der Block seine Biegsamkeit oder Elastizität verliert, wenn der Styren-Anteil ebenfalls vollständig hydriert wird. Der Verlust dieser Eigenschaften ist aber unerwünscht und beeinträchtigt ernsthaft die Brauchbarkeit des Polymers.

Nach einem Aspekt der Erfindung ist ein Verfahren zum Hydrieren von Polymeren und Copolymeren und zum selektiven Hydrieren von Block-Copolymeren gekennzeichnet durch das Kontaktieren des Polymers in Lösung mit gasförmigem oder

J 21 P 188
19.10.1978

- 7 -

909817/0896

- 1 -
C

gelöstem Wasserstoff in Gegenwart eines heterogenen Festpartikelkatalysators, der einen porösen Festpartikelträger aus Kohlenstoff, Aluminiumoxid, Silizium oder Kieselgur aufweist, auf dem eines oder mehrere der folgenden katalytischen Metalle aufgetragen ist: Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, U, Cu, Nd, In, Sn, Zn, Ag, Cr und Legierungen mit einem oder mehreren dieser Metalle.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der selektiven Hydrierung von olefiner Ungesättigtheit vor dem aromatischen Ring der Vorzug gegeben.

Polymere, bei denen die Erfindung anwendbar ist sind Polystyren, Polyacryle, Acryl-Co-Polymere, Vinyl Co-Polymere, zyklische und azyklische Co-Polymere, z.B. Co-Polymere von Butadien.

Die Erfindung schließt auch Polymere ein, wenn sie gemäß dem vorgenannten Verfahren stabilisiert sind.

Es hat sich gezeigt, daß die Erfindung durch eine Verringerung der polymeren Ungesättigtheit bei geringer Forderung gegenüber bekannten Katalysatoren mit beispielsweise Nickel oder Kobalt eine größere Selektivität ergibt.

- 8 -
7

Das polymere Gemisch wird vorzugsweise in einer rasch umgerührten nicht-polaren Lösung in einem Autoklaven und bei einer Temperatur im Bereich zwischen 50 und 200°C gelöst und hat eine Wasserstoffatmosphäre bei einem Druck im Bereich zwischen 1 und 50 Atmosphären. Eine geeignete nicht-polare Lösung ist Cyclohexan. Andere nicht-polare Lösungen, die verwendet werden können, sind chlorierte Kohlenwasserstoffe. Polare Lösungen, wie aliphatische Alkohole, z.B. Äthanol, können gegebenenfalls auch verwendet werden.

Ein Katalysator, der sich als besonders zweckmäßig erwiesen hat, ist Palladium auf einem porösen Feststoffpartikelträger beispielsweise aus Kohlenstoff. Andere verwendbare Träger sind Aluminiumoxid, Kieselgur und poröses Silikagel. Ein Verfahren zum Präparieren eines Katalysators mit Palladium auf Kohlenstoff, wobei das Palladium nur auf der Außenfläche des porösen Kohlenstoffträgers angelagert ist, ist in der GB-Patentanmeldung No. 21 100/76 vom 21. Mai 1976 beschrieben. Ein solcher Katalysator ist ganz besonders für die selektive Hydrierung von hochmolekularen Gewichts-Polymeren im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet. Gemäß der genannten Patentanmeldung enthält der dort als neu beschriebene Katalysator metallisches Palladium auf einem porösen

- 8 -

Feststoffpartikelträger aus beispielsweise Aktivkohle in der Form, daß das metallische Palladium auf der Außenseite des Trägers bleibt und in den Poren nur im Bereich der äußeren Porenenden sich befindet, wobei der Porendurchmesser 50 Å beträgt.

Ein anderer für die Erfindung geeigneter Katalysator ist in der GB-Patentanmeldung 8932/76 der gleichen Anmelderin, in der US-Patentanmeldung No. 774 042 sowie in der DE-OS 2 709 525 beschrieben. Dieser Katalysator ist dort für die Reinigung von serephthalischen Säuren beschrieben.

Wie in den vorgenannten Anmeldungen beschrieben, wird es häufig vorgezogen, als katalytisches Metall eine Mischung oder eine Legierung zu verwenden, z.B. eine Legierung aus zwei Metallen der Platingruppe oder aus aus einem oder mehreren Metallen der Platingruppe und einem Basismetall.

Katalysatoren mit beiden der oben beschriebenen Merkmale können im Rahmen der Erfindung verwendet werden. Beispielsweise kann eine Legierung aus Palladium und einem anderen Metall der Platingruppe oder einem Basismetall auf der Außenfläche eines porösen Trägers aus Kohlenstoff oder einem solchen Granulat deponiert werden, wobei die Legierung lediglich auch im Bereich der äußeren Enden der

- 16 -

Poren, deren Durchmesser größer als 50 Å ist, sich befinden soll.

Beispiel 1

Hydrierungen wurden in einem in Umdrehung versetzten Autoklaven mit 1 l Fassungsvermögen unter einem inneren Wasserstoffdruck von 4 at durchgeführt. Der verwendete Polymer war ein Styren-Butadien-Styren ABA drei-Block-Copolymer, bei dem 50% des gesamten Polymers Polystyren war und das Molekulargewicht nahezu 200 000 war. Der von der Aldrich Chemical Co. bezogene Polymer wurde in Cyclohexan (Analar Grade) gelöst, um eine einprozentige (Gewichts %) Lösung zu ergeben. Der Autoklav wurde im allgemeinen mit 500 ml der Polymerlösung beschickt.

Die Produkte wurden analysiert und die Umformungen an Hand des Verschwindens der starken Infrarot-Absorptionsbänder bei 970 cm^{-1} und 700 cm^{-1} jeweils für Olefin und Styren geschätzt. Diese Infrarotspektren wurden von Polymerfilmen erhalten, die direkt auf NaCl-Platten unter Ausdampfen des Lösungsmittels gegossen wurden. Da dieses Verfahren jedoch Polymerfilme unterschiedlicher Dicke ergab, wurde eine Absorptionsrate oder relative Absorption unter Verwendung des stärksten Kohlenwasserstoffbandes bei 2920 cm^{-1} als innerer Bezugspunkt kalkuliert. Die Umformungen wurden dadurch geschätzt, daß

- 11 -
10

diese relative Absorption zu der bei Verwendung des Polymerfilmes erhaltenen in eine Beziehung gebracht wurde. Obwohl dieses Verfahren systembedingten Fehlern unterliegt, rechtfertigt die Einfachheit doch seine Anwendung. Es wird angenommen, daß dieses Verfahren eine zweckentsprechende Repräsentation der relativen katalytischen Aktivität und Selektivität erbringt. Die Resultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

- 12 -
11Tabelle 1

Versuch Nr.	Probe	Katalysator	Typ	Gewicht g	Max.Temp. ° C	Zeit bei T Max Min.	Umwandlung HD Styren %	
5	A	10% Pd/C	(a)	0.4	150	60	4	6
15	A	10% Pd/C	(b)	1.0	150	60	54	62
2	A	3% Pd/C	(b)	0.4	150	60	12	4
9	A	1% Pt/Al ₂ O ₃	(c)	1.9	150	60	98	82
12	A	1% Pt/Al ₂ O ₃	(c)	1.9	105	15	96	82
14	A	1% Pt/Al ₂ O ₃	(c)	1.9	80	60	88	74
16	B	1% Pt/Al ₂ O ₃	(c)	1.0	145	120	35	-
17	C	1% Pt/Al ₂ O ₃	(c)	1.0	110	30	-	2
18	C	1% Pt/Al ₂ O ₃	(c)	1.0	150	60	-	4

Probe: A Styren/Butadien ABA Block Copolymer
 B Lineares Luft und Trans-Polybutadien
 C Polystyren

Katalysatortyp:

- (a) Standardablagerung von Pd auf Kokskohle
 (b) Ablagerung gemäß GB-Anmeldung 21100/76
 (c) Standardablagerung von Pt Aluminiumoxid
 unter Verwendung einer Chloroplatin-Säure-
 Imprägnierung auf Aluminiumoxidpuder

- 13 -
12

Ein Vergleich des Versuches 5 mit den Versuchen 15 und 2 zeigt ein augenfälliges Ansteigen der Hydrieraktivität dank der Anlagerung des katalytischen Metalles auf den Außenflächen des Feststoffträgers.



Die Versuche 9, 12 und 14 zeigen die Möglichkeit, durch die Verwendung von Pt auf einem Aluminiumoxidträger eine wünschenswerte Selektivität zu erhalten. $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ist am aktivsten.

Die Versuche 16, 17 und 18 zeigen Fehlstellen auf den einzelnen Polymerproben eher als der Blockpolymer.

Beispiel 2

5% Pt auf SiO_2

Reaktionsbedingungen:

Substrat:	1 Gew. % Styren Butadien Block Copolymer ABA
H_2 Druck:	$P_1 = 150 \text{ psig}$ $P_2 = 147 \text{ psig}$
Temperatur $^{\circ}\text{C}$:	$T = 120^{\circ} \text{ C}$
H_2 Flußrate:	50 ml min^{-1}
Speiserate:	4 gh^{-1}
WHSV:	0.8 h^{-1}
$\text{H}_2/\text{Öl}$:	2.5
% Umwandlung:	% Styren 100 () % Olefin 100 ()

- ~~14~~ -
13

Beispiel 3

Katalysator = 5g 5% Pt auf SiO_2

Reaktionsbedingungen:

Substrat:

1 Gew.% Styren Butadien
Block Copolymer ABA

 H_2 Druck: $P_1 = 150 \text{ psig}$ $P_2 = 149 \text{ psig}$

Temperatur:

 $T = 120^\circ \text{ C}$ H_2 Flußrate: 40 ml min^{-1}

Speiserate:

 1.58 gh^{-1}

WHSV:

 0.316 h^{-1} $\text{H}_2/\text{öl}$: $= 5.1$

Umwandlung

% Styren : 100 (---^---)% Olefin : 100 (---^---)

2845615

- 15 -
14

Beispiel 4

Katalysator : 5g

10 Gew.% Pd Anlagerung auf
Aktivkohle gemäß Brit.Pat.-
Anmeldung 21100/76 vom 21.Mai
1976

Reaktionsbedingungen:

Substrat:

1 Gew.% Styren Butadien ABA
Block Copolymer

H₂ Druck:

P₁ = 150 psig

P₂ = 145 psig

Temperatur:

= 150° C

H₂ Flußrate

50 ml min⁻¹

Speiserate:

28 gh⁻¹

WHSV

5.6 h⁻¹

H₂/Öl

0.36

Umwandlung:

% Styren = 93%

% Olefin = 91.6%

J 21 P 188
19.10.1978

909817/0896

- 3 - 15

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung bezieht sich auf stabilisierte Polymere; insbesondere bezieht sich die Erfindung auf Verfahren, mit denen die Stabilität polymerer Materialien erhöht werden kann. Darüberhinaus bezieht sich die Erfindung insbesondere auf ein Verfahren für die Hydrierung von Polymeren und Copolymeren und für die selektive Hydrierung von Block-Copolymeren, bei denen vorgesehen ist, daß der Polymer in gelöster Form mit gasförmigem oder gelöstem Wasserstoff in Gegenwart eines heterogenen Feststoffpartikelkatalysators in Berührung gebracht wird. Der Katalysator enthält einen porösen Feststoffpartikelträger aus Kohlenstoff, Aluminiumoxid, Kieselerde oder Kieselgur, auf dem eines oder mehrere der katalytischen Metalle aus folgender Gruppe abgelagert ist: Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, U, Cu, Nd, In, Sn, Zn, Ag, Cr und Legierungen mit einem oder mehreren dieser Metalle.